

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-294712

(43)Date of publication of application : 09.11.1993

(51)Int.Cl.

C04B 35/00
C08F220/18
C08F220/28
C08L 33/04
// C08F299/02

(21)Application number : 04-143105

(71)Applicant : LION CORP

(22)Date of filing : 20.04.1992

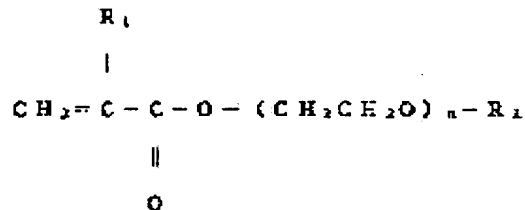
(72)Inventor : TAMURA MASAHIRO
KADOI TOSHIO

(54) BINDER FOR MOLDING CERAMIC

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a binder which gives the excellent slurry property, excellent moldability and a raw sheet having high density and smooth surface by incorporating a copolymer of a carboxylic group containing unsaturated monomer and (metha) acrylic alkyl ester.

CONSTITUTION: The binder for molding ceramic contains the copolymer or its salt of (A) 5.5-18.0wt.% carboxylic group containing unsaturated monomer and (B) 65.6-94.5wt.% one kind of a monomer selected from a (metha) acrylic alkyl ester having 1-8C alkyl group and a (metha) alkoxyalkyl ester having 1-4C. And by blending (C) a copolymer or its salt expressed by a formula (R1 is H or methyl, R2 is H, 1-4C alkyl or phenyl, (n) = 2) into the composition, the ceramic raw sheet further excellent in flexibility is obtained.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 26.09.1995

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 23.02.1998

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平 5 - 2 9 4 7 1 2

(43) 公開日 平成5年(1993)11月9日

(51) Int. Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C O 4 B 35/00	1 0 8	8924- 4 G		
C O 8 F 220/18	MMC	7242- 4 J		
220/28	MML	7242- 4 J		
C O 8 L 33/04	L H U	7921- 4 J		
// C O 8 F 299/02	M R S	7442- 4 J		
審査請求 未請求 請求項の数 2			(全 9 頁)	

(21) 出願番号 特願平4-143105

(22) 出願日 平成4年(1992)4月20日

(71) 出願人 000006769

ライオン株式会社

東京都墨田区本所1丁目3番7号

(72) 発明者 田村 雅人

東京都世田谷区上祖師谷3-4-17-22

(72) 発明者 角井 寿雄

千葉県千葉市花見川区横戸台8-13

(54) 【発明の名称】 セラミックス成形用バインダー

(57) 【要約】

【構成】 (A) カルボキシシル基含有モノマー、(B) アルキル基の炭素数が1～8である(メタ)アクリル酸アルキルエステルまたはアルキレン基の炭素数が1～4である(メタ)アクリル酸アルコキシアルキルエステルの共重合体、および前記モノマーと(C)フェノキシまたはアルコキシポリエチレングリコールの不飽和カルボン酸エステルモノマーの共重合体からなるセラミックス成形に好適な水系セラミックス成形用バインダー。

【効果】 セラミックスのスラリー特性、成形性にすぐれ、高密度かつ表面が平滑で柔軟な成形体を得られる。

【特許請求の範囲】

* * 【請求項1】

(A) カルボキシル基含有不飽和モノマーまたはその塩

5. 5～18. 0重量%

(B) アルキル基の炭素数が1～8である(メタ)アクリル酸アルキルエステル
及びアルキレン基の炭素数が1～4である(メタ)アクリル酸アルコキシ
アルキルエステルからなる群より選ばれた少なくとも1種のモノマー

65. 6～94. 5重量%

の共重合体またはその塩を含有することを特徴とするセラミックス成形用バイン
ダー。

【請求項2】

10

(A) カルボキシル基含有不飽和モノマーまたはその塩

5. 5～18. 0重量%

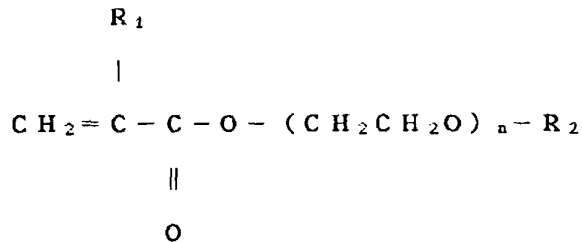
(B) アルキル基の炭素数が1～8である(メタ)アクリル酸アルキルエステル
及びアルキレン基の炭素数が1～4である(メタ)アクリル酸アルコキシ
アルキルエステルからなる群より選ばれた少なくとも1種のモノマー

65. 6～94. 5重量%

(C) 下記の一般式で示されるモノマー

0. 1～ 4. 4重量%

【化1】



(式中、 R_1 は水素又はメチル基、 R_2 は水素又は炭素数1～4のアルキル基又はフェニル基、 n は2以上である。)の共重合体またはその塩を含有することを特徴とするセラミックス成形用バインダー。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は水系のセラミックス成形用バインダーに関するものであり、特にスラリー特性、セラミックスの成形に優れ、高密度で表面が平滑なセラミックス生シートを得ることができるセラミックス成形用バインダーに関するものである。

【0002】

【従来の技術】アルミナ基板の如きテープ状のセラミックス焼結体を製造するに際しては、一般に、バインダーを溶媒に溶解し、これにセラミックス微粉末を混合し、ボールミル等で長時間混練、分散し、脱泡後、ドクターブレード等を用いて、いったん生シート(グリーンシート)を得た後、焼成する方法が行われている。

【0003】ところが、従来は、バインダーとしてブチラール樹脂等が用いられているので、これらの溶媒としてアルコール、ケトン、塩素系溶媒、芳香族系溶媒等の各種有機溶媒を多量に用いる必要があった。そのため、引火による爆発や火災の危険性があり、また、生シート成形時の臭気、人体に対する有毒作用、乾燥時における蒸発した有機溶媒ガスによる公害問題等種々の問題があ

った。

【0004】そこで、上記問題を解決するために、ポリビニルアルコール、水溶性ポリビニルアセテート、水溶性ポリウレタンなどの水溶性バインダーが提案されるようになり、溶媒として水が用いられるようになってきた。そのため、種々の水溶性アクリル系バインダーも提案されている。例えば、ポリウレタン樹脂と水溶性アクリル樹脂とを組合せたもの(特開昭58-190867号公報)、アクリル酸エステルとカルボキシル基含有モノマーとの共重合体を用いるもの(同59-121152号公報、同60-122768号公報、同60-122769号公報)、更にアルコキシ(ポリ)エチレングリコールの不飽和カルボン酸エステルを必須成分として含む共重合体(同60-122770号公報、同60-155567号公報)等が知られている。しかしながら、これらのバインダーは、水系バインダーであることから湿度に対して影響を受けやすく、溶剤系バインダーを用いた場合と同様の柔軟性のある成形体を得られず、更に、これらの水溶性バインダーを用いるとセラミックス微粉末が水性溶媒中で凝集しやすく、分散時に多量の水分を必要とし、スラリーのレオロジー特性がニュートニアンにならないという問題があった。また、特開昭60-122768号公報では、湿度に対する影響、スラリーの分散性、スラリーのレオロジー特性については全く述べられていない。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、水系バインダーであるにもかかわらず、溶剤系バインダーと同様のスラリー特性が得られるとともに、セラミックスの成形に優れ、高密度で表面が平滑なセラミックス生シートを得ることができるバインダーを提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明は、特定量のカルボキシル基含有不飽和モノマーと、アルキル基の炭素数が限定された特定量の（メタ）アクリル酸アルキルエステル又は（メタ）アクリル酸アルコシアルキルエステルからなる群より選ばれた少なくとも1種のモノマーとを共重合させて得た共重合体を用いると上記課題を効率的に解決でき、更に、特定量のカルボキシル基含有不飽和モノマーと、アルキル基の炭素数が限定された特定量*

(A) カルボキシル基含有不飽和モノマーまたはその塩

5. 5～18. 0重量%

(B) アルキル基の炭素数が1～8である（メタ）アクリル酸アルキルエステル及びアルキレン基の炭素数が1～4である（メタ）アクリル酸アルコシアルキルエステルからなる群より選ばれた少なくとも1種のモノマー

65. 6～94. 5重量%

の共重合体またはその塩を含有することを特徴とする水系セラミックス成形用バインダー、および

(A) カルボキシル基含有不飽和モノマーまたはその塩

5. 5～18. 0重量%

(B) アルキル基の炭素数が1～8である（メタ）アクリル酸アルキルエステル及びアルキレン基の炭素数が1～4である（メタ）アクリル酸アルコシアルキルエステルからなる群より選ばれた少なくとも1種のモノマー

65. 6～94. 5重量%

(C) 下記の一般式で示されるモノマー

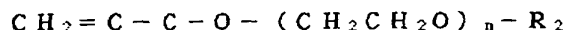
0. 1～ 4. 4重量%

【0008】

【化1】

R₁

|



||

O

(式中、R₁は水素又はメチル基、R₂は水素又は炭素数1～4のアルキル基又はフェニル基、nは2以上である。)の共重合体またはその塩を含有することを特徴とする水系セラミックス成形用バインダーを提供することを目的とするものである。

【0009】本発明で用いる成分(A)のカルボキシル基含有モノマーとしては、アクリル酸、メタアクリル酸などの不飽和モノカルボン酸またはこれらの塩；マレイン酸、イタコン酸、フマル酸等の不飽和ジカルボン酸またはそのハーフエステルまたはこれらの塩等があげられる。これらのうち、特にアクリル酸、メタアクリル酸が好ましい。

【0010】成分(A)のモノマー量は、全共重合モノマー100重量%中(以下、%と略称する)、5. 5～18. 0%、好ましくは8. 0～15. 0%、さらに好ましくは9. 0～12. 0%である。18%を越えるとスラリー中の配合水分量が多くなり、成形性が不良になり、生シートも湿度に対する影響が大きくなる。また、

*の(メタ)アクリル酸アルキルエステル又は(メタ)アクリル酸アルコシアルキルエステルからなる群より選ばれた少なくとも1種のモノマーと、フェノキシまたはアルコシポリエチレングリコールの不飽和カルボン酸エステルモノマーとを共重合させて得た共重合体を用いると、加えて柔軟性に優れたセラミックス生シートが得られるとの知見に基づいてなされたものである。

【0007】すなわち、本発明は、

5. 5～18. 0重量%

65. 6～94. 5重量%

5. 5～18. 0重量%

65. 6～94. 5重量%

0. 1～ 4. 4重量%

5. 5%未満ではスラリーがニュートニアンでなくなり、成形性が不良になる。

【0011】本発明で用いる成分(B)のモノマーは、アルキル基の炭素数が1～8である(メタ)アクリル酸アルキルエステルおよびアルキレン基の炭素数が1～4である(メタ)アクリル酸アルコシアルキルエステルからなる群より選ばれた1種または2種以上の混合物である。

【0012】成分(B)の炭素数1～8個のアルキル基を有する(メタ)アクリル酸アルキルエステルとしては、例えば、メチル(メタ)アクリル酸エステル、エチル(メタ)アクリル酸エステル、イソプロピル(メタ)アクリル酸エステル、n-ブチル(メタ)アクリル酸エステル、イソブチル(メタ)アクリル酸エステル、シクロヘキシル(メタ)アクリル酸エステル、2-エチルヘキシル(メタ)アクリル酸エステル等が挙げられる。これらのうち、アクリル酸アルキルエステルが好ましく用いられ、特にアクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸シクロヘキシルが好ましい。

【0013】アルキル基の炭素数が8を越えると、スラリーがニュートニアンでなくなり、成形性が不良になる。

【0014】成分(B)の炭素数1～4個のアルキレン基を有する(メタ)アクリル酸アルコシアルキルエステルとしては、例えば、メトキシメチル(メタ)アクリル酸エステル、メトキシエチル(メタ)アクリル酸エス

テル、*n*-ブトキシメチル（メタ）アクリル酸エステル、*n*-ブトキシエチル（メタ）アクリル酸エステル、エトキシメチル（メタ）アクリル酸エステル、エトキシエチル（メタ）アクリル酸エステル、エトキシブチル（メタ）アクリル酸エステル等が挙げられる。ここで、アルコキシ基としては炭素数1～4のものが使用される。これらのうち、アクリル酸アルコキシアルキルエステルが好ましく、特にアクリル酸メトキシエチルが好ましい。

【0015】成分（B）の量は、全共重合モノマー100%中、65.6～94.5%、好ましくは75.6～92.0%、さらに好ましくは80.6～89.0%である。94.5%を越えると、モノマー組成のガラス転移温度が低くなりすぎるため、成形性が不良になる。また、65.6%未満では、モノマー組成のガラス転移点が高くなるために、シートの柔軟性が得られなくなる。

【0016】また、特に、より柔軟性を必要とする場合には、（C）成分が必須成分となる。本発明で用いる成分（C）のモノマーとしては、上記一般式で表わされるモノマーの1種又は2種以上の混合物である。一般式中、*n*は2～40が好ましく、さらに好ましくは4～25である。成分（B）のモノマーの具体例としては、フェノキシポリエチレングリコール（*n*=2又は6）モノ（メタ）アクリル酸エステル、メトキシポリエチレングリコール（*n*=2、3、4、9又は23）（メタ）アクリル酸エステル、ポリエチレングリコール（*n*=2、3、4、9又は23）（メタ）アクリル酸エステルなどが挙げられる。好ましくは、*n*が3～23のメトキシポリエチレングリコール（メタ）アクリル酸エステルである。

【0017】成分（C）の量は、0.1～4.4%、好ましくは2.0～4.4%である。4.4%を越えると、スラリー中の配合水分量が多くなり、成形性が不良になる。また、0.1%未満では、十分な柔軟効果が得られない。

【0018】本発明では、上記成分（A）～（C）のモノマーの合計が100%となるようにして用いるのがよいが、さらに第4のモノマーを加えることができる。このような第4のモノマー（成分（D）という）としては、上記成分（A）、（B）、（C）と共重合可能な（メタ）アクリロニトリル、アクリルアミド、*N*-メチロールアクリルアミド、スチレン、 α -メチルスチレン、エチレン、塩化ビニル、酢酸ビニル、*N*-ビニルピロリドン、スルホン酸基含有モノマー、ヒドロキシル基含有モノマー、アミノ基含有モノマー等の1種または2種以上が使用できる。

【0019】スルホン酸基含有モノマーとしては、ビニルスルホン酸、アリルスルホン酸、メタクリルスルホン酸、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、スチレンスルホン酸、 α -メチルスチレンスルホン

酸、ビニルトルエンスルホン酸等が挙げられる。ヒドロキシル基含有モノマーとしては、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリル酸エステル、2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリル酸エステル等のヒドロキシアルキル（メタ）アクリル酸エステル等が挙げられる。また、アミノ基含有モノマーとしては、アミノエチル（メタ）アクリレート、*N*-メチルアミノエチル（メタ）アクリレート、*N*, *N*-ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、*N*, *N*-ジエチルアミノエチル（メタ）アクリレート、アミノエチル（メタ）アクリルアミド、*N*-メチルアミノエチル（メタ）アクリルアミド、*N*, *N*-ジメチルアミノエチル（メタ）アクリルアミド、アリルアミン等が挙げられ、これらの硫酸塩、酢酸塩、シュウ酸塩や4級塩等も用いることができる。

【0020】上記成分（D）の量は、0～50%、好ましくは0～30%の量で用いることができる。

【0021】本発明で得られる共重合体は、ブロックタイプであってもランダムタイプであってもかまわない。

【0022】本発明においては、共重合体中のカルボキシル基の一部または全部をアンモニウムあるいは有機アミンで中和し、pHを6～10に調整して製造するのが好ましい。有機アミンとしては、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、モノイソプロパノールアミン、*N*-メチルエタノールアミン、ジメチルアミノプロパノールアミン等のヒドロキシル基含有有機アミン塩、モルホリン等を用いることができるが、これらの製造法に限定されるものではない。

【0023】本発明のコポリマーの分子量は、重量平均分子量（*M_w*）が1万～200万、好ましくは1万～40万、さらに好ましくは2万～30万である。これらは、ゲルパーメーションクロマトグラフィーにより、標準物質を用いて容易に測定可能である。

【0024】本発明のバインダー、又は所望により添加した可塑剤を含有するバインダーのガラス転移温度（*T_g*）は-30～+30℃、好ましくは-20℃～+10℃である。

【0025】従って、上記条件を満足する限り、本発明のバインダーは、何ら制限されることなく公知の重合方法により、好ましくは乳化重合または溶液重合により製造することができる。また、水系バインダーとしては、水性溶媒を含有したポリマーでも、溶媒を除去した後、所望の溶媒に溶解したポリマー溶液のどちらかを使用してよい。

【0026】

【使用方法】本発明により得られるセラミックス成形用バインダーを用いてセラミックス成形体を製造する場合には、セラミックス微粉体100%に対してバインダーを固形分として0.3～25.0%、好ましくは0.5～20.0%用いるのがよい。この際、水性スラリーの水分量を15～70%、好ましくは20～50%とする

のがよい。対象となるセラミックス微粉体としては、アルミナ、ジルコニア、マグネシア、ベリリア、酸化チタン、チタン酸バリウム、チタン酸ジルコン酸鉛、PLZT、フェライトーマンガン等の酸化物系あるいは複合酸化物系セラミックス微粉体などが挙げられる。また、必要に応じて水溶性可塑剤（例えば、ポリエチレングリコール、グリセリン）、分散剤（例えば、ポリアクリル酸アンモニウム塩、ポリアクリル酸-アクリル酸エステル共重合体のアンモニウム塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル）消泡剤等のバインダー以外の成形助剤を併用してもよい。

【0027】

【発明の効果】本発明のセラミックス成形用バインダーは、分散剤を特に必要とせず、バインダー単独でも少ない水分量で良好な分散性を示し、かつ、溶剤系バインダーと同様のスラリー特性、すなわちニュートアン流体が得られる。従って、

(イ) セラミックスの成形性に優れ、高密度で表面が平滑なセラミックス生シートを得ることができる。

(ロ) 生シートの吸湿量が少なく、湿度による生シート物性の変化が少ない。

(ハ) 溶剤系バインダーと同等の柔軟性と強度があるといった利点を有する。

【0028】また、本発明のバインダーは、テープ成形以外にも、鋳込成形、加圧成形や積層成形にも利用できる。

【0029】

【実施例】次に実施例により本発明を説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお、実施例に示した「部」及び「%」はいずれも重量基準である。

【0030】参考例1 (No. 1ポリマーの製造方法)

攪拌機、温度計、還流コンデンサー、滴下ロートおよびガス導入管を備えた3リットルのフラスコに、メタノール670g、水114gを仕込み、窒素ガス気流下に70℃に昇温した。次いで、メトキシポリエチレングリコール(n=9)メタクリル酸エステル44g、アクリル酸100g、アクリル酸メチル556g、アクリル酸ブチル300gからなるモノマー混合溶液とアゾビス-2-アミジンプロパン(和光純薬製V-50)7.5gと水216gの重合開始剤水溶液を添加した後、1時間保温して重合を完結させて得られた共重合体をアンモニア水で中和した。更に、メタノールを留去して水溶液タイプのバインダーを製造した(本発明品No. 1)。得られたバインダーの重量平均分子量を、溶媒としてテトラヒドロフランを用い、標準物質としてポリスチレンを用いて、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより測定したところ、4.3万であった。

【0031】参考例1と同様にして、本発明品(No. 2~5、11)、比較品(No. 6~10、12)を製

造した。

【0032】No. 2~12の重量平均分子量は、それぞれ4.9万、6.2万、4.1万、8.8万、15.3万、21.3万、12.5万、18.6万、14.3万、11.5万、13.0万であった。本発明で得られたバインダーの組成、性状を表-1、2および表-4に示した。

【0033】実施例1および比較例1

平均粒径1.5μmのアルミナ(AL-45-1:昭和電工製)200gに、表-1に記載のバインダーの所定量と、消泡剤(PL-71L:ライオン製)0.6g及び水を添加し、スラリー水分量を約40%に調整した後、ボールミルにより約14時間分散混合した。得られたアルミナスラリーを減圧脱泡により内部気泡を除去すると同時に脱水し、スラリー粘度が1~5万cpとなるように調整した。その後、マイラーシート上にドクターブレード法により厚さ1.2mmの設定でシート成形を行った。これを、熱風乾燥機により45℃で2時間、110℃で1時間乾燥し、生シートを得た。その際のスラリー水分量、スラリー特性と、生シートの成形性、表面状態、柔軟性、密度、引張物性を評価した。結果を表-3に示した。

【0034】なお、各種性能は次のようにして評価した。

【0035】[スラリー特性] アルミナスラリーをHAAKE粘度計を用いて一定条件下でずり速度を上昇、降下させたときの、ずり速度とずり応力の関係を測定した。

△: 往復曲線がずれることなく一直線であった。

△: 往復曲線がややずれた。

×: 往復曲線が大きくずれた。

【0036】[成形性]

△: マイラーシートから容易に剥離し、ヒビ割れのないシートが得られた。

△: 若干ヒビ割れのあるシートが得られた。

×: ヒビ割れてシート状にならなかった。

【0037】[表面状態]

△: 生シートの表面がスベスベで凝集物がない。

△: 生シートの表面の所々に凝集物がある。

×: 生シート表面がザラザラな凝集物の成形体である。

【0038】[柔軟性]

△: 生シートを10mmφの丸棒に巻くことができた。

△: 生シートを10mmφの丸棒に巻くことができるが、一部ヒビ割れた。

×: 生シートを10mmφの丸棒に巻くことができなかった。

【0039】[引張物性] シートをダンベル3号(加硫ゴム物性試験方法 JIS K6301)で打ち抜き、引張速度10mm/分で引張り、破壊時の強度と伸びを測定した。

【0040】

* * 【表1】

No	(A)	(B)	(C)	中和塩			
	カルボキシル基 含有モノマー	(メタ)アクリル酸アルキルエステル (メタ)アクリル酸アルコキシ アルキルエステル	$\text{CH}_2=\text{C}-\text{COO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{R}_2$ R1				
種類	重量%	種類	重量%	R1	n	R2	重量%
1	アクリル酸 10.0	アクリル酸メチル 55.6 アクリル酸ブチル 30.0		メチル	9	メチル	4.4
2	メタアクリル酸 10.0	アクリル酸エチル 55.6 アクリル酸ブチル 20.0		メチル	4	メチル	4.4
3	アクリル酸 9.0	アクリル酸メチル 81.0 アクリル酸ブチル 10.0		-	-	-	0
4	アクリル酸 10.0	アクリル酸メチル 55.6 アクリル酸ブチル 20.0 アクリル酸メトキシ エチル 10.0		メチル	9	メチル	4.4
5	アクリル酸 15.0	アクリル酸エチル 50.6 アクリル酸ブチル 30.0		メチル	9	メチル	4.4

【0041】

40 【表2】

No	(A)	(B)	(C)					
	カルキキシル基	(メタ)アクリル酸アルキルエステル	$\text{CH}_2=\text{C}-\text{COO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{R}_2$	中和塩				
	含有モノマー	(メタ)アクリル酸アルコキシ アルキルエステル	 R1					
	種類	重量%	種類	重量%	R1	n	R2	重量%
6	アクリル酸	5.0	アクリル酸エチル	45.0	メチル	9	メチル	20.0
			アクリル酸ブチル	30.0				アソモニブ
7	メタクリル酸	25.0	アクリル酸メチル	50.0	水素	6	フェニル	10.0
			アクリル酸ブチル	15.0				アソモニブ
8	アクリル酸	10.0	メタクリル酸n-ブチル	40.0	-	-	-	0
			アクリル酸メトキシエチル	30.0				アソモニブ
			メタクリル酸ヒドロキシエチル	20.0				
9	メタクリル酸	20.0	メタクリル酸ブチル	30.0	-	-	-	0
			アクリル酸エチル	40.0				アソモニブ
			スチレン	10.0				
10	メタクリル酸	40.0	アクリル酸ブチル	20.0	-	-	-	0
			アクリル酸エトキシエチル	40.0				アソモニブ

No	バインダー 添加量 (%)	スラリー最終 水分量 (%)	スラリー 特性	生シートの				引張物性	
				成形 性	表面 状態	柔軟 性	密度	強度 (MPa)	伸び (%)
1	8.0	24.3	○	○	○	○	2.50	1.3	37.3
2	9.0	25.1	○	○	○	○	2.48	2.0	35.1
3	10.0	29.6	○	○	○	△	2.43	1.7	47.5
4	7.0	24.9	○	○	○	○	2.45	0.9	70.4
5	8.0	29.9	○	○	○	○	2.40	2.5	33.3
6	10.0	21.3	×	○	△	○	2.47	0.6	42.3
7	8.0	33.5	○	×	△	△	2.27	4.5	13.2
8	13.0	49.5	×	×	△	×	2.22	0.9	28.0
9	7.0	41.1	○	×	×	×	2.10	4.9	8.0
10	3.0	52.0	△	×	×	×	2.08	7.1	3.3

【0043】実施例2および比較例2

平均粒径約0.6 μ mのチタン酸バリウム（関東化学（株）製）200gに、表4に記載のバインダーの所定量と、消泡剤（PL-71L：ライオン製）0.6g及び水を添加し、スラリー水分量を約60%に調製した後、ボールミルにより約14時間分散混合した。得られたスラリーを減圧脱により内部起泡を除去すると同時に脱水し、スラリー粘度が1～5万cpとなるように調整した。その後、マイラーシート上にドクターブレード法により厚さ200 μ mの設定でシート成形を行った。これを、熱風乾燥機により45℃で2時間、110℃で1時間乾燥し、生シートを得た。その際のスラリー水分量、スラリー特性と、生シートの成形性、積層性、加工性、表面状態、密度、引張物性を評価した。結果を表40 5に示した。なお、積層性、加工性は次のように評価した。

【0044】〔積層性〕生シートを20mm ϕ のポンチ

で打ち抜き、このシートを5枚重ね、40℃恒温室中に30分放置した。錠剤成形機で2t/cm²の圧力をかけてこの状態で2分置いた。この積層体を下記に示す判定基準に基づき判定した。

○：シートが一体化し、境界面が均一化されている。

△：シートが一部分で接着しているが、手で剥離できる。

×

【0045】〔加工性〕積層性評価に用いるシートをポンチで打ち抜く際、下記に示す判定基準に基づき判定した。

○：打ち抜き面、打ち抜き片、残分ともに良好である。

△：打ち抜き面は良好だが、残分等にひびが生じる。

×

【0046】

【表4】

No	(A)	(B)	(C)	
	カルキシル基	(メタ)アクリル酸アルキルエステル	$\text{CH}_2=\text{C}-\text{COO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{R}_2$	中和塩
	含有モノマー	(メタ)アクリル酸アロキソ アルキルエステル	$\begin{array}{c} \\ \text{R}_1 \end{array}$	

種類	重量%	種類	重量%	R1	n	R2	重量%
11 アクリル酸	10.0	アクリル酸メチル	80.0	-	-	-	0
		アクリル酸ブチル	10.0				
12 メタクリル酸	25.0	アクリル酸メチル	55.0	メチル	9	メチル	10.0
		アクリル酸メトキシエチル	30.0				
		メタクリル酸ヒドロキシエチル	20.0				

【0047】

【表5】

No	ハインター 添加量 (%)	スラリー-最終 水分量 (%)	スラリー- 特性	生シ-ト					引張物性	
				積層 性	加工 性	成形 性	表面 状態	密度	強度 (MPa)	伸び (%)
11	8.0	44.6	○	○	○	○	○	2.44	4.9	5.8
12	8.0	54.8	○	×	×	×	△	2.44	8.5	0.7